

**Univerzita Karlova**  
**Přírodovědecká fakulta**

Studijní program: Molekulární biologie a biochemie organismů

Studijní obor: Speciální chemicko-biologické obory



**František Zaleš**

Aktuálně používané antifungální látky a mechanismus jejich účinku

Modern fungicides and mechanism of their action

Bakalářská práce

Školitel: doc. RNDr. Jiří Gabriel, DrSc.

Praha, 2019

**Prohlášení:**

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 08.08.2019

Podpis

#### Poděkování:

Chtěl bych poděkovat svému školiteli doc. RNDr. Jiřímu Gabrieli, DrSc. za cenné rady a náhled do problému ochrany dřeva vůči dřevokazným houbám a dále bych rád poděkoval své rodině a přítelkyni za podporu, kterou mi v průběhu studia poskytli.

# Obsah

1. Úvod.....	1
2. Původci hniloby dřeva.....	2
2.1 Bílá hniloba.....	3
2.2 Hnědá hniloba.....	3
2.3 Měkká hniloba .....	5
3. Fungicidní látky.....	5
3.1 Rozdělení fungicidů.....	5
3.2 Fungicidy v historii.....	6
3.3 Anorganické fungicidy .....	7
3.3.1 Fungicidy na bázi bóru.....	8
3.3.2 Fungicidy na bázi mědi.....	10
3.4 Organické fungicidy .....	12
3.4.1 Kvartérní Amoniové Sloučeniny .....	13
3.4.2 Triazoly .....	14
3.4.3 Kreosot.....	15
3.4.4 Přírodní látky .....	17
4. Budoucnost fungicidů .....	19
5. Závěr.....	21
6. Literatura .....	22

++

# Abstrakt

Fungicidy jsou látky, které jsou schopné houby zabít (jsou tedy fungicidní), nebo zpomalit či zastavit její růst (jsou tedy fungistatické). Některé fungicidy mají i insekticidní vlastnosti a mohou tak nabídnout dvojí ochranu. Tato práce se převážně zabývá fungicidními látkami, které se používají k ochraně dřeva a dřevěných konstrukcí před dřevokaznými houbami. Součástí je i krátký přehled dřevokazných hub a také náhled do historie fungicidů, ale cílem této práce je poskytnout přehled aktuálně užívaných fungicidních látek v oblasti ochrany dřeva před dřevokaznými houbami a pomocí dostupné literatury se pokusit popsat jejich mechanismus účinku.

Klíčová slova: houby, fungicidy, stavby, obecné ohrožení, rozklad dřeva, mechanismus účinku

Fungicides are compounds, which are able to kill a fungi (they are therefore fungicidal), or they are able to slow or stop growth of a fungi (they are therefore fungistatic). Some fungicides also have insecticidal properties and can offer dual protection. This bachelor thesis is mainly dealing with fungicides, which are used to protect wood and wooden constructions from wood decaying fungi. Part of this bachelor thesis is a brief overview of wood decaying fungi and also an insight into the history of fungicides, but the main goal of this thesis is to offer a survey of currently used fungicides for wood protection against wood decaying fungi and also describe the mechanism of their action.

Keywords: fungi, fungicides, buildings, general threat, wood decay, mode of action

# 1. Úvod

Dřevo je přírodní materiál, který lidé již od nepaměti využívají k výrobě nástrojů, lodí a také k výstavbě svých obydlí. Lze tedy předpokládat, že se i naši předci museli potýkat s problémem, který představují dřevokazné druhy hub. Dřevokazné houby dělíme podle mechanismu účinku na houby hnědé hniloby, bílé hniloby a houby měkké hniloby. Tyto organismy mohou způsobit značné škody na majetku a pokud napadnou lidské domovy (jako v případě houby *Serpula lacrymans*), mohou svou aktivitou ohrozit i lidské životy.

Postupem času se lidé naučili vůči dřevokazným organismům bránit a začali využívat látky, které vykazovaly fungicidní či fungistatické vlastnosti, které zabraňují či zpomalují růst hub. Některé z těchto látek mají i insekticidní účinky a mohou tak ochránit dřevo i před dřevokazným hmyzem a nabízejí tedy větší ochranu. Kromě dřeva mohou fungicidní a insekticidní látky ochránit i plodiny, které často podléhají zkáze ve formě různých plísní či živočišných škůdců. I v tomto odvětví našly fungicidy využití, avšak se zde musí brát ohled na zvýšený kontakt těchto látek s naší fyziologií a měly by tedy co nejméně škodit lidskému organismu.

Lidé se snaží ochránit dřevo a dřevěné produkty již několik tisíc let, avšak až v posledních dvou staletích došlo ke značnému rozvoji těchto látek a tohoto průmyslu. Vděčíme tomu především technologickému a chemickému pokroku, jelikož většina fungicidních látek, které v dnešní době využíváme k ochraně dřeva, je vyrobena synteticky. Další faktor, který vedl k rozvoji průmyslu zabývající se ochranou dřeva, byl i rozvoj lodní dopravy, železnice a telegrafu, jelikož bylo potřeba ochránit tisíce lodí dřevěných železničních pražců a telegrafních sloupů. Cílem této bakalářské práce je pomocí dostupné literatury prozkoumat aktuálně nejvyužívanější fungicidní látky, které se využívají k ochraně dřeva před dřevokaznými houbami a také se pokusit popsat jejich mechanismus účinku.

## 2. Původci hniloby dřeva

Dřevokazné houby jsou organismy, které jsou schopné rozložit a využít téměř všechny formy uhlíku v rostlinných tkáních. Tento proces je klíčový pro návrat oxidu uhličitého zpět do atmosféry (Baldrian and Valášková, 2008). Různé druhy hub rozkládají dřevo pomocí různých mechanismů, které jsou založeny na reakci volných radikálů, které jsou katalyzovány řadou enzymů, jež degradují buněčnou stěnu. (Goodell et al., 2003). Vzhledem k tomu, že se tyto mechanismy od sebe u jednotlivých organismů liší, můžeme tyto organismy a jejich biodegradační mechanismy rozdělit na jednotlivé typy hniloby (Eastwood et al., 2011; Eriksson et al., 1990). Tyto typy hniloby, které se například liší svou barvou a také tím, jaké komponenty dřeva rozkládají, nazýváme:

1. **Bílá hniloba – White rot**
2. **Hnědá hniloba – Brown rot**
3. **Měkká hniloba – Soft rot**

Lidstvo sledovalo rozklad dřeva a aktivitu dřevokazných hub velice dlouhou dobu, avšak důraz a pozornost vědecké komunity se k tomuto tématu obrátila až v 18. století. Předpokládá se, že to bylo způsobeno důležitostí britského námořnictva a lodní dopravy obecně, jelikož udržet v dobré kondici tisíce prken či trámů, ze kterých byly vyrobeny tehdejší plachetnice, byl velice obtížný úkol. V 19. a 20. století poté k rozvoji tohoto odvětví přispěl rozvoj železnice a telegrafu, kdy bylo potřeba ochránit před rozkladem miliony železničních pražců a telegrafních stožárů (Levy, 1966).

Dřevokazné houby (i další organismy napadající dřevo) dovedou napáchat škody za miliony dolarů a také mohou svou aktivitou ohrozit lidské životy. I když se tedy jedná o velkou materiální ztrátu, bez dřevokazných hub by naše planeta byla zahlcená zbytky celulózy a ligninu, a proto jsou tyto organismy nepostradatelné (Goodell et al., 2003). Díky studiu dřevokazných hub lze pro jejich unikátní biodegradační schopnosti najít i biotechnologické využití, například v procesu biokonverze celulózy, ve výrobě biopaliv, bělení papíru či rozkladu dřevěných štěpek (Arantes and Goodell, 2014). V České republice můžeme nalézt 40 druhů dřevokazných basidiomycetů, které nejčastěji napadají půdy a sklepy v lidských obydlích (Vampola, 2008).

## 2.1 Bílá hniloba

Houby bílé hniloby, mezi něž nejčastěji patří druhy spadající mezi Basidiomycota, ale najdou se i zástupci spadající mezi Ascomycota (Gilbertson, 1980; Rogers, 1979), jsou schopné rozložit lignin, celulózu i hemicelulózy, a to sice až na vodu a oxid uhličitý (Eriksson et al., 1990; Watkinson and Eastwood, 2012). Bílá hniloba je z evolučního hlediska původním typem hniloby, ze kterého se postupem času vyvinula jak hnědá hniloba, tak i hniloba měkká. (Eastwood et al., 2011; Hibbett et al., 2000).

Rozkladem ligninu vzniká jev zvaný „bělení“ (bleaching). Ten je způsobený tím, že světlá celulóza vyniká oproti tmavému ligninu, který je právě rozkládán (Arantes and Goodell, 2014). Unikátnost tohoto metabolismu je předmětem mnoha studií. Některé z nich např. zkoumají možnost využití bílé hniloby za účelem zlepšení životního prostředí (Novotný et al., 2000; Tortella et al., 2015). Další studie pojednávají o možném využití pro bělení papíru (Arantes and Goodell, 2014). Mezi důležité zástupce patří, Klanolístka obecná (*Schizophyllum commune*), Outkovka pestrá (*Trametes versicolor*) či Troudnatec kopytovitý (*Fomes fomentarius*) a dále například Hlíva ústříčná (*Pleurotus ostreatus*), která se využívá v kulinářství.

## 2.2 Hnědá hniloba

Jak bylo již zmíněno, hnědá hniloba se vyvinula z hniloby bílé. Mezi nejvýznamnější zástupce této hniloby patří druhy Dřevomorka domácí (*Serpula lacrymans*) a Popraška sklepní (*Coniophora puteana*). Tyto druhy spadají mezi basidiomycety. Mezi houby hnědé hniloby patří pouze 6–10% basidiomycetů (Eastwood et al., 2011). Houby hnědé hniloby rozkládají v dřevě pouze polysacharidové složky (např. celulóza, hemicelulóza aj.) (Watkinson and Eastwood, 2012). Na rozdíl od hub bílé hniloby mají méně oxidoreduktáz a prakticky nerozkládají lignin (Eastwood et al., 2011).

Houby hnědé hniloby štěpí celulózu a hemicelulózu a obecně se soudí, že jsou rychlejším rozkladačem lignocelulózy než houby bílé hniloby (Arantes and Goodell, 2014; Calonego et al., 2013). Tato skutečnost dále podporuje důvod, proč jsou houby hnědé hniloby tak nebezpečné. Faktem je, že prvotní stádia růstu houby na dřevěném substrátu nejsou nijak patrná. Houba nemanifestuje a dále pokračuje v rozkladu celulózy. Její úbytek sice nemá vliv na hmotnost a objem dřeva, ale má zásadní dopad na pevnost napadeného dřeva, jehož



mechanické vlastnosti určuje právě podíl celulózy. (Arantes and Goodell, 2014; Huckfeldt and Schmidt, 2006). Takto napadený a rozložený substrát má typický kostičkový vzhled (Obr. 1) a při vyvinutí většího mechanického zatížení se prakticky rozdrolí. Co se týče výskytu dřevokazných basidiomycetů, tak nejčastěji se v Evropě vyskytuje *Serpula lacrymans* následovaná druhem *Coniophora puteana* (Gabriel and Švec, 2017).

Obr.1 – Rozpad dřeva houbou hnědé hniloby – pravidelné kostičky (Zdroj: [https://sfwconstruction.com/dry\\_rot\\_101/](https://sfwconstruction.com/dry_rot_101/))



## 2.3 Měkká hniloba

Houby měkké hniloby rostou ve vlhkých prostředích a jedná se o nejméně častý typ hniloby dřeva. Mezi zástupce patří například rody *Chaetomium*, *Ceratocystis* a *Lulworthia*. Jak již bylo řečeno, původci měkké hniloby preferují vlhká prostředí a to znamená, že v případě napadení dřevěných materiálů, které jsou součástí lidského obydlí, nejčastěji napadají například parapety a rámy oken například u vlhkého sklepa. Tyto houby jsou silně limitovány dusíkem, který musí být přítomen v napadeném dřevu. Pokud tomu tak není, jsou schopny jej získat z okolního prostředí (např. z půdy, která je v kontaktu s napadeným dřevem) (Deacon, 2006).

## 3. Fungicidní látky

Látky, které inhibují růst houby (nebo jej mohou úplně eliminovat), se nazývají fungicidy. Většina těchto látek je produktem chemické syntézy, ale existují i fungicidy přírodní a na bázi přírodních sloučenin (Deacon, 2006). Vývoj nových fungicidů je (podobně jako u léčiv) zdoluhavý a nákladný proces. Látka, která aspiruje na to stát se fungicidem, musí být nejprve schválena řádným státním orgánem, který zaručí, že se nejedná o fytotoxickou látku a látku, která je minimálně toxická pro živočichy a člověka. Je nutné, aby měla určitou životnost, to znamená, že kontaktní fungicidy nepodlehnu vlivům počasí, a také musí splnit očekávání spotřebitelů. Z těchto důvodů jsou nové fungicidy nejčastěji vyvíjeny v zemědělském průmyslu, jelikož tento průmysl je natolik výdělečný, že zvládne pokrýt případnou cenu nového fungicidu (Stirling and Temiz, 2014).

### 3.1 Rozdělení fungicidů

Fungicidy se nejčastěji rozdělují do skupin podle účinné látky v daném fungicidu (např. kvartérní amoniové sloučeniny, triazoly, sloučeniny bóru apod.). Dále je můžeme i rozdělit na organické a anorganické látky a také se často rozdělují podle mechanismu jejich účinku (Tab 1.) (Deacon, 2006; Reinprecht, 2010). Některé fungicidy mají také insekticidní účinky a mohou tak ochránit dřevo dvojím způsobem. To znamená, že zabrání růstu či zabijí houbu a také usmrtí či odradí od kolonizace případné hmyzí škůdce (např. termity, tesaříky či mravence) (Stirling and Temiz, 2014).

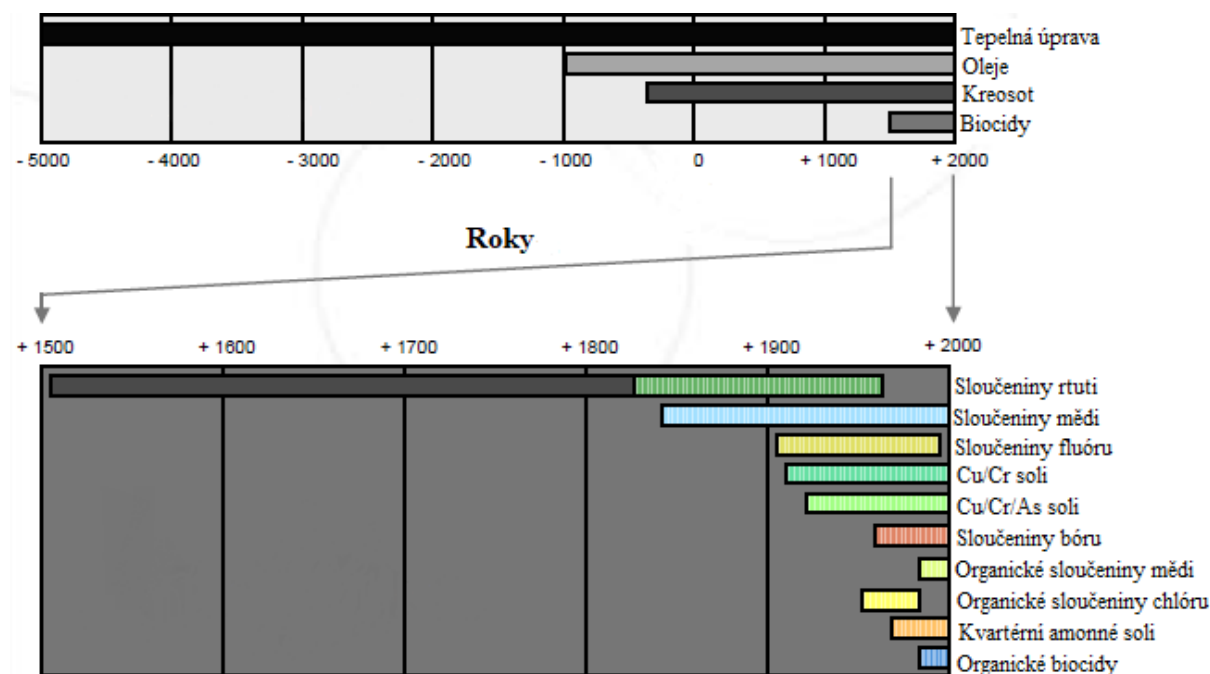
Tab 1. – Rozdělení fungicidů podle mechanismu jejich účinku

<b>Mechanismus účinku</b>	<b>Příklady fungicidů</b>
Inhibitory respirace	Sloučeniny mědi, sloučeniny arsenu
Inhibitory buněčného dělení	Deriváty benzimidazolu
Inhibitory syntézy aminokyselin a proteinů	Kasugamycin, blastidin-S
Inhibitory syntézy nukleových kyselin	Acylananiny
Inhibitory signální transdukce	Quinoxifen, Fludioxonil
Inhibitory syntézy lipidů a membrány	Dicloran
Inhibitory biosyntézy sterolů	Propiconazol
Inhibitory syntézy buněčné stěny	Polyoxin, Validamycin
Inhibitory syntézy melaninu	Tricyclazol
Aktivace obranného systému hostitele	Kyselina salicylová
Více míst působení	Různé sloučeniny Bóru
Různé, neznámý mechanismus účinku	Kreosot

### 3.2 Fungicidy v historii

Vzhledem k tomu, že lidstvo využívá dřevo jako stavební materiál již od doby kamenné (Youngs, 1982), museli se naši předci potýkat s hrozbou dřevokazných hub a dalšími organismy napadajícími dřevo. O využití fungicidních látek v historii máme určitou představu (Obr 2.). Víme například, že jako první ochrana před dřevokaznými houbami sloužilo zuhelnatění či jiná tepelná úprava dřeva a přibližně kolem roku 1000 př.n.l. se začalo k ochraně dřeva využívat olejů a poté kreosotu, což je produkt destilace různých dehtů (Pallaske, 2004 in COST Action E22. Environmental optimisation of wood protection et al., 2006). Dříve se v minulosti k ochraně dřeva nejspíše používala i volská krev. Tato ochrana se nejčastěji používala v malířských kruzích, avšak byla zřejmě používána i v běžném životě. Mnoho historických receptářů a děl se o této metodě nezmiňuje a lze tedy předpokládat, že se jednalo o běžnou metodu, která se přenášela ústně. Stejně tak není znám mechanismus účinku této ochrany (Losos, 2000). Až mnohem později se začaly využívat biocidní látky na bázi kovů či na bázi organických sloučenin (Pallaske, 2004 in COST Action E22. Environmental optimisation of wood protection et al., 2006).

Obr. 2 – Přehled využívání fungicidů a ochrany dřeva v historii (Pallaske, 2004 in COST Action E22. Environmental optimisation of wood protection et al., 2006 upraveno: František Zaleš)



### 3.3 Anorganické fungicidy

Anorganické fungicidy byly prvními biocidními látkami, které se cíleně užívaly proti dřevokazným houbám a plísním. V dnešní době jsou součástí moderních fungicidů, jelikož mají širokou aktivitu, jsou spolehlivé a také mají relativní odolnost vůči degradaci (Stirling and Temiz, 2014). Anorganické fungicidy obsahují aktivní látku, která je založena na chemických prvcích. Jedná se například o sloučeniny na bázi bóru ( $B^{3+}$ ), mědi ( $Cu^{2+}$ ), stříbra ( $Ag^{+}$ ), kadmia ( $Cd^{2+}$ ) či zinku ( $Zn^{2+}$ ). V historii se používaly i sloučeniny na bázi arsenu ( $As^{3+}$  a  $As^{5+}$ ) či rtuti ( $Hg^{2+}$ ) (Reinprecht, 2016). Fungicidy na bázi rtuti byly obzvláště toxické pro okolní prostředí a jejich užívání bylo v roce 1992 zakázáno. Zajímavostí může být, že Velká Británie byla poslední industriální zemí, která upustila od užívání fungicidů na bázi rtuti (Deacon, 2006).

Anorganické fungicidy, které jsou využívány v ochraně dřeva mají alespoň nějakou biocidní aktivitu vůči dřevokazným houbám i dřevokaznému hmyzu (Stirling and Temiz, 2014). Pokud anorganické fungicidy neobsahují fixační látku, jsou často velice snadno vymývány ze dřeva a je tedy vhodné takové fungicidy využívat pro ochranu dřevěných

produktů v takovém prostředí, ve kterém je dřevo ochráněno před přímým vlivem počasí, jako jsou například trámy tvořící střechu (Reinprecht, 2016). V dnešní době jsou nejčastěji komerčně využívané anorganické fungicidy na bázi bóru (produkty obsahující tetraboritan sodný, kyselinu boritou apod.) a také na bázi měďnatých sloučenin (produkty obsahující oxid měďný, uhličitan měďnatý, organokovové sloučeniny mědi apod.) (Reinprecht, 2010). V případě, že je dřevokazná houba odolná vůči hlavní složce fungicidu (například houby tolerující měď), je k tomuto fungicidu přidána dodatečná látka (například další fungicid), která zvýší efektivitu vůči specifickému organismu (Stirling and Temiz, 2014).

### 3.3.1 Fungicidy na bázi bóru

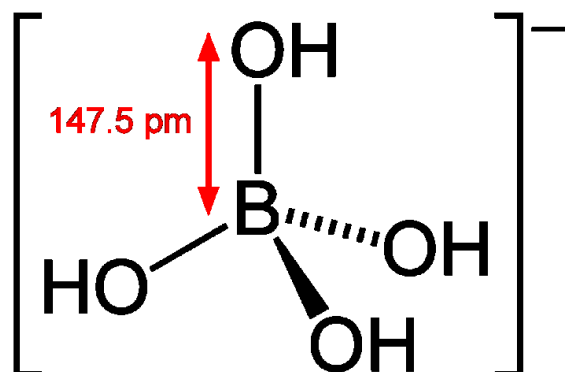
Popularita fungicidů na bázi bóru v posledních letech roste. Je to způsobeno tím, že se jedná o účinné látky proti široké škále dřevokazných organismů, nízké toxicitě vůči savcům a limitovaném dopadu vůči životnímu prostředí (Love, 2005). Dalším důvodem je i fakt, že žádná známá houba hnědé hniloby nemá rezistenci vůči fungicidům na bázi bóru. Je to velká výhoda těchto sloučenin, jelikož některé houby si vyvinuly odolnost vůči fungicidům na bázi mědi či arsenu (Drysedale, 1994). Elementární bór se v přírodě nevyskytuje, ale reaguje s kyslíkem za vzniku solí či esterů kyseliny borité. Pouze několik málo sloučenin bóru lze využít k ochraně dřeva před dřevokaznými organismy (Freeman et al., 2004). Mezi tyto sloučeniny a mezi nejčastěji využívané fungicidy na bázi bóru patří kyselina boritá, tetraboritan sodný (borax) či tetrahydrát oktaboritanu disodného (DOT – Disodium Octaborate Tetrahydrate) (Freeman et al., 2004). Bórové fungicidy se nejčastěji nanášejí ve formě vodního roztoku či pomocí difuze k ochraně vlhkého dřeva. Jejich další ochrannou vlastností je fakt, že zpomalují hoření, což je velmi významná vlastnost, která nachází uplatnění například v konzervaci dřevěných trámů u starých budov a památek. Ke zvýšení účinnosti se musí nanášet vyšší dávka, přibližně 3–20 kg/m<sup>3</sup> dřeva (Reinprecht, 2010). Mezi hlavní nevýhody těchto fungicidů patří jejich snadné vymývání ze dřeva, kdy k ochraně dřeva, které je vystavené vlivům počasí, se musejí tyto sloučeniny nanášet společně s fixačními látkami či s voděodpudivými látkami. (Babuder et al., 2004; Lloyd et al., 2001). Mezi nejčastěji využívané fixační látky patří polyvinylalkoholy, které s bórovými ionty tvoří stabilní komplexy (Mohareb et al., 2010).

Kyselina boritá se v roztoku chová jako Lewisova kyselina a přijímá OH<sup>-</sup> k vytvoření tetrahydroxyborátového iontu [B(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (Obr. 3). Ochrana dřeva sloučeninami bóru spočívá

v toxicitě komplexů, které se utvoří mezi tetrahydroxyborátovým iontem a biologicky významnými polyoly (vitamíny,  $\text{NAD}^+$ ,  $\text{NADP}^+$ ,  $\text{NMN}^+$ ), které se nacházejí jak ve dřevě, tak i v organismu, které dřevo napadá. Předpokládá se, že nečastějším cílem fungicidů na bázi bóru jsou právě oxidované koenzymy jako je  $\text{NADP}^+$  (Lloyd et al., 1990). Borité kyseliny jsou schopny vytvořit velice stabilní komplexy pomocí rychlé esterifikace a tento proces má účinek na extracelulární a intracelulární substráty a také na membrány. To vede k pozměněnému metabolismu a interferenci s elektronovým transportem, což ve finále ovlivní syntézu proteinů, ATP a nebo DNA či RNA (Freeman et al., 2004; Lloyd et al., 1999). Vliv na buněčnou membránu vláknitých hub potvrzuje i studie, která zkoumala vliv tetraboritanu draselného na „Šedou plíseň“ (*Botrytis cinerea*), která napadá plody Vinné révy. Zjistilo se, že tetraboritan draselný účinně ochrání hrozny skladované při  $0^\circ\text{C}$ , jelikož bór obsažený v tetraboritanu draselném silně inhibuje klíčení spor a šíření mycelia, neboť buněčná membrána hyf houby *Botrytis cinerea* byla značně poškozená jak popsali Qin et al., 2010.

Účinnost borových fungicidů převážně závisí na množství bóru, které je na dřevo aplikováno, a to bez ohledu na to, v jaké formě se bór do dřeva dostane. Koncentrace užitých sloučenin určuje obsah bóru, který se dostane do dřeva (Gentz and Grace, 2007). Účinnost borových fungicidů byla demonstrována v laboratoři i v praxi již mnohými studiemi. V jedné studii se došlo k závěru, že DOT je efektivnější než kyselina boritá, jelikož obsahuje větší množství bóru a borové ionty jsou lépe dostupné (De Jonge, 1987). Další studie zkoumala vliv kyseliny borité na růst hub hnědé hniloby před a po propláchnutí vodou. Jak již bylo zmíněno – hlavní nevýhodou boritých fungicidů je jejich snadné vymývání ze dřeva, a i v tomto případě tomu nebylo jinak. Zajímavé je, že pokud došlo k nanesení kyseliny borité společně s deriváty dehtu, došlo k synergickému účinku, který ochránil dřevo nejlépe ze všech testů. Tyto testy zkoumali účinnost 1 a 2% kyseliny borité a kombinaci této kyseliny s deriváty dehtů (Temiz et al., 2008). Tento synergický efekt byl pozorován i v jiných studiích a v dnešní době je standardem prodávat produkt, ve kterém jsou smíchány s boritými sloučeninami i další fungicidy, jelikož takovýto produkt poskytuje komplexnější ochranu a díky tomu je i levnějším řešením než vývoj nového fungicidu (Freeman et al., 2004; Obanda et al., 2008).

Obr. 3 – Strukturní vzorec tetrahydroxyborátového iontu (Zdroj: <https://en.wikipedia.org/wiki/Tetrahydroxyborate>)



### 3.3.2 Fungicidy na bázi mědi

Měď je nezbytným prvkem, který ve stopovém množství potřebuje k přežití většina živých organismů. Nicméně ve vyšších dávkách vykazují měďnaté ionty baktericidní, fungicidní a insekticidní účinky a v dnešní době jsou měďnaté sloučeniny stále používány jako fungicidy k ochraně dřeva a plodin (Richardson, 1997). Měďnaté fungicidy jsou využívány hlavně k ochraně dřeva, které je v kontaktu se zemí a nebo je plně vystaveno vlivu počasí (Lebow et al., 2004).

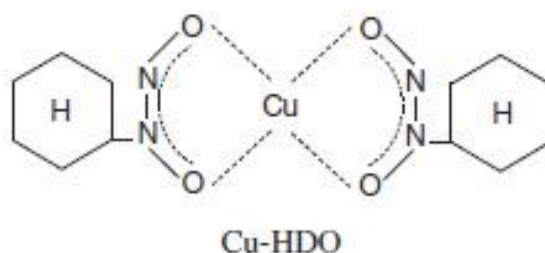
Využívání měďnatých solí coby anorganických fungicidů začalo již v roce 1882 a obvykle se jednalo o směs síranu měďnatého s vápencem a nebo byly historické fungicidy založeny na hydroxidu měďnatém či oxychloridu mědi (Deacon, 2006). Další zajímavou vlastností měďnatých fungicidů je fakt, že společně s několika organickými fungicidy (například kreosotem) jsou zároveň účinné i proti houbám měkké hniloby (Hughes, 2004 in COST Action E22. Environmental optimisation of wood protection et al., 2006). Mezi další výhody měďnatých fungicidů patří snadná výroba vodných a nebo olejových roztoků a zpomalení vlivu UV radiace a vody na degradaci dřeva (Archer and Preston, 2006). Takovéto vodné roztoky se musejí ve dřevě fixovat, aby se předcházelo jejich vymývání. CCA (chromated copper arsenate) bylo oblíbené z toho důvodu, že chromová složka tohoto fungicidu zvládla zafixovat fungicid ve dřevu, díky vzniku nerozpustných komplexů (Freeman and McIntyre, 2008). Fungicidy na olejové (či jiné organické) bázi se ve dřevě fixovat nemusí, jelikož jsou samy o sobě těžko rozpustné ve vodě (Freeman and McIntyre, 2008).

Prvotní průnik měďnatých iontů do buněk houby probíhá nejspíše skrze iontovou výměnu, kterou následuje pronikání do celé buňky. Měď se v houbových sporách akumuluje pasivně, a to za nespecifických reakcí s buněčnými složkami. Aby byly měďnaté fungicidy účinné, musí se v buňce naakumulovat vysoké množství měďnatých iontů, které poté na různých místech buňky působí fungicidně a fungistaticky (Somers, 1963). Častým místem účinku měďnatých sloučenin je inhibice respirace, ke které dojde tak, že měď má afinitu k různým chemickým sloučeninám v buňce houby a to vede k nespecifické denaturaci enzymů a proteinů a k následné inhibici respirace (Reinprecht, 2010). Tato denaturace enzymů je obzvláště účinná u hub měkké hniloby (Ray et al., 2010). Nicméně houby hnědé hniloby, které k rozkladu celulózy využívají oxidativní procesy Fentonovských systémů, jsou vůči měďnatým fungicidům relativně tolerantní, jelikož dochází ke vzniku neaktivních krystalů oxalátu mědi. (Hastrup et al., 2005; Schilling and Inda, 2010). Kvůli této rezistenci hub hnědé hniloby se hojně využívala směs CCA, ve které byl arsen účinný vůči rezistentním houbám.

Kvůli zákazu fungicidů na bázi chromu a arsenu došlo i k zákazu užívání CCA. V poslední době je tedy hlavní prioritou najít účinnou náhradu za tento fungicid. Jako účinná náhrada se jeví fungicidy na bázi mědi a kvartérních amonných solí, anebo kombinace měďnatých sloučenin a azolů. Hojně využívanou náhradou jsou přípravky ACQ-D (Alkaline Copper Quat type D) a Cu-Azole (Copper Azole), které jsou účinné i proti rezistentním houbám (Green and Clausen, 2005). Účinné jsou i sloučeniny na bázi bóru, které ve směsi s měďnatými fungicidy poskytnou komplexní ochranu, nebo také organokovové sloučeniny mědi jako je například Cu-HDO (*Bis-[N-cyklohexyldiazeniumdioxy]-měď*) (Obr.4) (Reinprecht, 2016). Rezistence některých hub (například *Serpula lacrymans*) vůči měďnatým fungicidům je tak jejich hlavní nevýhodou. Mezi další nevýhody patří toxicita vůči vodním organismům (Archer and Preston, 2006) a fakt, že dřevo natřené měďnatým fungicidním nátěrem má zelenou barvu (Obr. 5) (Reinprecht, 2016). V dnešní době se experimentuje i s mikronizovanou mědí a měďnatými nanočásticemi (Archer and Preston, 2006; Civardi et al., 2015; Freeman and McIntyre, 2008; Reinprecht, 2016). Právě moderní fungicidy založené na mikronizované mědi či měďnatých nanočásticích by mohly být odpovědí na rezistenci vůči měďnatým fungicidům, neboť takovýto organismus by nemusel rozeznat měď ve formě nanočástic (Civardi et al., 2015).



Obr. 4 – Strukturní vzorec organokovového fungicidu Cu-HDO (Zdroj: (Reinprecht, 2016))



Obr. 5 – Typická zelená barva dřeva, které bylo natřeno měďnatým fungicidem (Zdroj: <http://npic.orst.edu/ingred/ptype/treatwood/cca.html>)



### 3.4 Organické fungicidy

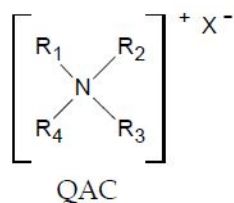
Prvním organickým fungicidem, který se začal komerčně využívat byl kreosot. Další syntetické organické fungicidy byly poprvé syntetizovány ve 30. letech minulého století a v mnoha využitích nahradily fungicidy anorganické. Jedná se o velice odolné fungicidy a mnoho z nich se komerčně využívá pro ochranu plodin a dřeva. Houby si na ně složitě vyvíjejí rezistenci, jelikož často mají několik mechanismů účinku (Deacon, 2006). Postupem času se organické fungicidy staly standardní ochranou dřevěných stožárů, prachů a srubů a v dnešní době se veřejnost snaží užívat ty nejvíce ekologické organické fungicidy (Reinprecht, 2016). Mezi významné organické fungicidy, které se v současnosti nejvíce

využívají patří například kvartérní amoniové sloučeniny (QAC), kreosot či triazoly (Reinprecht, 2016).

### 3.4.1 Kvartérní Amoniové Sloučeniny

Kvartérní amoniové sloučeniny (QAC – z anglického Quaternary ammonium compounds) jsou kladně nabitě víceatomové struktury, které jsou definovány kvartérním atomem dusíku, na kterém jsou navázané hydrofobní alkylové řetězce –  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  (obr. 6) (Schultz et al., 2008). Syntéza QAC začíná ve většině případů z aminosloučeniny, nukleofilu a následné alkylace pomocí řady elektrofilních činidel. K syntéze je prakticky možné využít primární, sekundární a terciární aminy, nicméně nejčastěji se využívají terciální aminy (Bureš, 2019). Výsledné Kvartérní amoniové sloučeniny jsou dobře rozpustné ve vodě a mísitelné s alkoholem (Reinprecht, 2010). QAC se nejčastěji užívají k ochraně dřeva před plísní a jsou obvykle účinnější proti plísním než vůči dřevokazným houbám, nicméně fungicid DDAC (didecyl-dimetyl-amonium chlorid) je dostatečně účinný i proti dřevokazným houbám (Micales-Glaeser et al., 2004). QAC jsou ve dřevě fixovány pomocí iontových reakcí s karbonylovými skupinami ligninu a hemicelulózou, a interakcemi s jejich OH skupinami (Jin and Preston, 1991).

Obr 6. – Základní struktura QAC (Zdroj: Reinprecht, 2010 upraveno: František Zaleš)



$R_1, R_2$  - alkylové skupiny s 1 až 6 atomy uhlíku  
 $R_3$  - alkylové skupiny s 1 až 20 atomy uhlíku, nebo benzylové skupiny  
 $R_4$  - alkylové skupiny s 8 až 22 atomy uhlíku  
 $X^-$  - anion kyseliny (např.  $Cl^-$ ), hydroxylová skupina ( $OH^-$ ) a další

Na rozdíl od měďnatých fungicidů nejsou QAC vhodné pro ochranu dřeva, které je v kontaktu se zemí, jelikož jsou méně stabilní ve venkovním prostředí a mají vliv na vyšší absorpci vody z prostředí. V dnešní době jsou QAC využívány k ochraně strukturního dřeva v interiéru a exteriéru, které není v kontaktu se zemí a jsou obvykle nanášeny v kombinaci s měďnatými fungicidy, fungicidy na bázi bóru, a nebo s triazoly (Reinprecht, 2010). Tato kombinace několika účinných látek je velice důležitá, jelikož QAC jsou samy o sobě efektivní pouze ve vysoké koncentraci a i ve vysoké koncentraci může ochrana pomocí samostatných

QAC selhat (Stirling and Temiz, 2014; Ruddick, 1981). Fungicidní aktivita QAC leží v jejich schopnosti dehydratovat buněčnou stěnu houby, ve které se poté utvoří díry, následkem čehož houba zahyne (Reinprecht, 2016). Podrobně tento mechanismus probíhá nejspíše tak, že QAC projdou skrze buněčnou stěnu, poté interagují s lipidy či proteiny na cytoplazmatické membráně a následně začnou s rozkladem membrány. Poté následuje degradace proteinů, nukleových kyselin, lýza buněčné stěny, která je způsobená autolytickými enzymy následovaná úmrtím buňky (McDonnell, 2007).

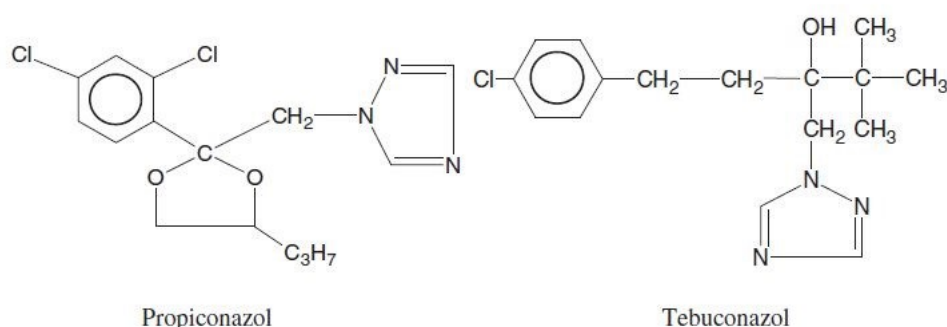
### 3.4.2 Triazoly

Triazoly jsou deriváty 1,2,4-triazolu, které jsou účinné proti plísním a dřevokazným houbám (Reinprecht, 2016). Mezi nejznámější a nejpoužívanější triazoly patří Propiconazol ( $\pm$ cis/trans(1-[[2-(2,3-dichlorphenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl]-1*H*-1,2,4-triazol) a Tebuconazol ( $\alpha$ -[2-(4-chlorophenyl)-ethyl]- $\alpha$ -(1,1-dimethylethyl)-1*H*-1,2,4-triazol-1-ethanol) (Obr.8), které jsou komerčně užívány v řadě fungicidů pro ochranu dřeva před všemi typy dřevokazných hub (Wüstenhöffner, 1993). Antifungální vlastnosti triazolů spočívají v potlačení biosyntézy sterolu, který je nezbytný pro správnou funkci buněčných membrán hub (Schultz et al., 2008). U Propiconazolu k tomu dochází tak, že Propiconazol inhibuje demetylaci sterolu, konkrétně se jedná o inhibici aktivity enzymu lanosterol 14  $\alpha$ -demetylázy, který je zodpovědný za odstranění methylové skupiny na lanosterolu (který je finálním prekurzorem všech sterolů) na pozici C-14 a houba tak nemůže syntetizovat normální steroly a musí je nahradit jinými steroly (např. lanosterolem). To vede k propustné buněčné membráně a ke zpomalení či úplnému zastavení růstu houby, její smrti a tedy i k zastavení kolonizace dřeva (Deacon, 2006; United States Environmental Protection Agency, 1993). Tato demetylace probíhá pouze při syntéze ergosterolu, nikoliv při syntéze sterolu u rostlin, zvířat či lidí a z tohoto důvodu mohou být azolové sloučeniny použity i jako léky při mykózách u lidí (Deacon, 2006). Triazoly jsou obzvláště účinné vůči houbám hnědé hniloby jako je například *Serpula lacrymans* a další basidiomycety (Reinprecht, 2016). Jejich účinnost lze nadále zvýšit přidáním antioxidantů a chelátů kovů (Bakhsous et al., 2006), kdy typickým příkladem antioxidantu může být kofein, který navozuje změny ve stavbě buněčné stěny houby a inhibuje tak jejich růst (Lekounougou et al., 2007).

Hraniční hodnota účinnosti Propiconazolu a Tebuconazolu proti dřevokazným houbám je 0,2 – 1,2 kg/m<sup>3</sup> respektive 0,05 – 0,5 kg/m<sup>3</sup> (Reinprecht, 2016). Někdy se toxická

hodnota Propiconazolu uvádí mezi 0,2 – 0,5 kg/m<sup>3</sup> (Valcke, 1989), ale tyto hodnoty nejsou adekvátní k ochraně dřeva, které je v kontaktu se zemí, jelikož testovací dřevěné bločky podlely hnilobě po 8 týdnech (Herring et al., 1997). Triazoly jsou nanášeny v organických rozpouštědlech (např. aceton či toluen) a nebo ve vodních emulzích (Reinprecht, 2016). Tyto fungicidy jsou vcelku stabilní ve vnějším prostředí a mají pouze nízkou toxicitu vůči zvířatům (Reinprecht, 2010). Osud triazolů v prostředí je předmětem mnoha studií, jelikož i přes jejich značnou stabilitu jsou tyto fungicidy vymývány vodou do prostředí (Kukowski et al., 2017). V prostředí potom mohou ovlivňovat další organismy a v nedávných studiích bylo zjištěno, že triazoly inhibují celkovou aktivitu bakterií (Milenkovski et al., 2010). I přes možná nebezpečí jsou v dnešní době triazoly jedny z nejčastěji využívaných fungicidů k ochraně dřevěných oken, venkovních dveří a dalších dřevěných produktů (Reinprecht, 2016).

Obr. 8 – Strukturní vzorce Propiconazolu a Tebuconazolu (Zdroj: Reinprecht, 2016 upraveno: František Zaleš)



### 3.4.3 Kreosot

Kreosot je tmavá, viskózní a olejovitá kapalina s fungicidními a insekticidními účinky, kterou můžeme získat difrakční destilací černouhelného dehtu a byla poprvé patentována německým chemikem Franzem Mollem v roce 1836 (Reinprecht, 2016). Ke komerční ochraně dřeva ji o dva roky později poprvé použil jistý John Bethell a od té doby byla tato směs aromatických uhlovodíků (různé kreosoty mohou obsahovat 200 – 800 různých sloučenin) používána k ochraně dřeva po celém světě (Reinprecht, 2010). Z těchto několika stovek různých aromatických uhlovodíků obsahují kreosoty kolem 96% různé nepolární polycyklické aromatické uhlovodíky, jako je například antracen či fenantren a zbylá 4% jsou fenoly dehtu jako je kresol či naftol (Reinprecht, 2016). Původně se využívaly těžší frakce černouhelného dehtu, ale později se přešlo k využívání lehčích frakcí a k tlakové impregnaci,

která umožňovala lepší prostoupení viskózní látky do dřeva (Richardson, 1993). Svého největšího využití se kreosot dočkal během 19. a 20. století, kdy s rozmachem železnice byl využíván k industriální ochraně dřevěných železničních pražců (Obr. 9), stožárů, mostů a dalších dřevěných struktur před vlivy počasí a dřevokazných živočichů (Richardson, 1993; Webb, 2014).

Kreosot je účinný vůči dřevokaznému hmyzu a dřevokazným houbám a má také poměrně dobrou stabilitu ve dřevě. Účinná dávka proti hmyzu a houbám se pohybuje od 30 kg/m<sup>3</sup> (pro hmyz a houby hnědé a bílé hniloby) do 120 kg/m<sup>3</sup> (pro houby měkké hniloby) (Reinprecht, 2010). Kreosot má i další výhody – např. nemá žádný korozivní vliv na dřevo a kovy, a má také nízkou pořizovací cenu, nicméně již zmíněná stabilita byla součástí studie starých železničních pražců, které byly naimpregnovány před 25 – 30 lety a došlo se ke zjištění, že v pražcích zůstala pouhá jedna třetina původního naneseného množství kreosotu (Reinprecht, 2016). Mezi další nevýhody kreosotu patří jeho tmavá barva, zápach, různorodé složení, díky kterému není prakticky možné přesně určit jeho mechanismus účinku, jelikož každý obsažený uhlovodík ve směsi má různý vliv na organismus, dále vysoká viskozita, díky které se musí nanášet pod tlakem a za vysokých teplot (100 – 140 °C), navíc zvyšuje hořlavost dřeva a má negativní vliv na lidské zdraví (International Programme on Chemical Safety, 2004; Reinprecht, 2016; United States Environmental Protection Agency, 2008). I když tedy neznáme přesný mechanismus účinku kreosotu vůči houbám, jednotlivé frakce byly součástí řady laboratorních testů a přišlo se například na to, že nejvíce toxickou součástí kreosotu jsou dehtové kyseliny (Anonymous, 1971). Negativní vliv na lidské zdraví a životní prostředí stojí nad postupným upouštěním od využívání kreosotu k ochraně dřeva, kdy tato témata byla součástí řady studií, které prokázaly například karcinogenní vliv kreosotu na lidské zdraví (Bowman et al., 1984; Karlehagen et al., 1990, 1992; Reinprecht, 2010, 2016). I přes tyto značné nevýhody se kreosot využívá dodnes k ochraně nejen již zmíněných železničních pražců. Avšak toto využití je bedlivě střeženo a kontrolováno různými státními orgány (v Evropě užívání kreosotu a jeho složení kontroluje West European Institute for Wood Impregnation – WEI) a předpokládá se, že v budoucnosti se od užívání kreosotu bude nadále postupně upouštět (Reinprecht, 2010).



Obr. 9 – Kreosotem naimpregnované dřevěné železniční pražce připravené k montáži na dráhu (Zdroj: [http://7seven-inch.com/index/wooden\\_railway\\_sleepers/0-56](http://7seven-inch.com/index/wooden_railway_sleepers/0-56))



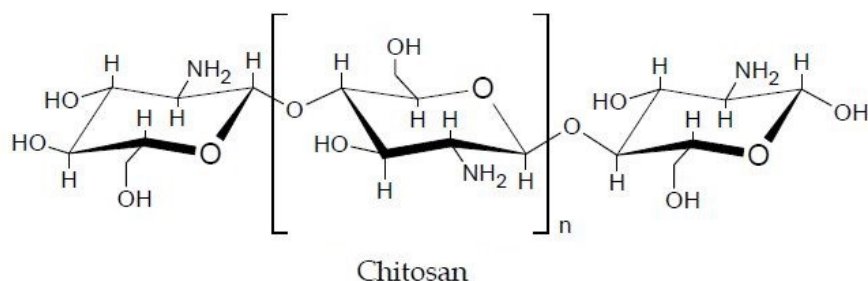
#### 3.4.4 Přírodní látky

Přírodní látky jako jsou například esenciální oleje se k ochraně stavebního dřeva používaly již před 2000 lety, a to buď ve formě koncentrátů, nebo ve formě roztoků (Reinprecht, 2016). V dnešní době roste zájem o využití přírodních látek jako jsou např. esenciální oleje k tvorbě fungicidů a mnoho studií se zabývá jejich účinky. Mezi tyto přírodní látky patří mimo jiné již zmíněné esenciální rostlinné oleje, extrakty z dřevin, chitosan (Singh and Singh, 2010) a nebo i kapsaicin (Singh et al., 2006) či propolis obsažený ve včelím vosku (Budija and Kri, 2008; Jones et al., 2011). Problém přírodních sloučenin a jejich využití při ochraně dřeva je jejich nízká účinnost v komerčním využití, dále příliš úzké spektrum účinnosti, jelikož některé sloučeniny jsou účinné pouze vůči určitým organismům (například některým druhům vláknitých hub), negativem je ale také vysoká cena, která stojí za jejich podrobným výzkumem, různorodé chemické složení a s tím spjaté problémy s legislativou a registrací nových sloučenin pro komerční využití (Reinprecht, 2010; Jones et al., 2011). I přes

tyto problémy se jedná o sloučeniny, jejichž potenciál je obrovský a některé studie se dále zabývají vývojem fungicidů na bázi přírodních sloučenin (Reinprecht, 2010).

Právě chitosan je součástí několika studií, které se zabývají jeho fungicidními vlastnostmi. Chitosan (Obr. 10) je heterogenní polymer, který je tvořen D-glukosaminem (deacetylovaná jednotka) a N-acetyl-D-glukosaminem (acetylovaná jednotka), které jsou vázány 1,4- glykosidovou vazbou (Reinprecht, 2010). Chitosan je součástí chitinové skořápky korýšů a také je částečně rozpustný ve vodě za silně kyselých podmínek (Reinprecht, 2016). Při nižších koncentracích má fungistatické a při vyšších koncentracích fungicidní účinky (Eikenses et al., 2005). Účinnost chitosanu rovněž závisí na jeho molekulární hmotnosti. Bylo zjištěno, že chitosan s nižší molekulární hmotností je účinnější proti houbám *Trametes versicolor* a Pórnatka placentová (*Poria placenta*) (Reinprecht, 2010), kdežto chitosan s vyšší molekulární hmotností byl účinnější vůči Srpovničce (*Fusarium solani*) (Eikenses et al., 2005). Chitosan v 1 % koncentraci je dostatečně účinný i vůči houbám hnědé hniloby jako je například *Coniophora puteana* (Eikenses et al., 2005). Mechanismus účinku chitosanu není zcela znám, avšak existuje několik hypotéz. Podle jedné hypotézy se chitosan naváže na DNA a potlačí syntézu mRNA (Hadwiger and Loschke, 1981). Další hypotéza tvrdí, že chitosan (a další polyaminy) mohou přímo interagovat s funkcemi buněčné membrány vláknitých hub a způsobit tak změny v permeabilitě buněčné membrány (Young et al., 1982). Abychom mohli s jistotou tvrdit, že chitosan je a bude účinným fungicidem, je třeba vypracovat další studie a laboratorní testy, které potvrdí schopnost chitosanu ochránit dřevo (Eikenses et al., 2005).

Obr. 10 – Strukturní vzorec chitosanu, který je tvořen D-glukosaminem (Zdroj: Reinprecht, 2010 upraveno: František Zaleš)



## 4. Budoucnost fungicidů

Jak již bylo zmíněno v kapitole o fungicidech na bázi mědi, nanočástice mědi a dalších kovů, se mohou v budoucnosti stát jednou z možných alternativ, která by mohla nahradit starší preparáty, které jsou založeny na toxických kovech (například CCA), anebo na dalších látkách od jejichž užívání se postupně upouští (například kreosot). Také by mohly být odpovědí na organismy, které jsou rezistentní vůči některým měďnatým fungicidům (Civardi et al., 2015).

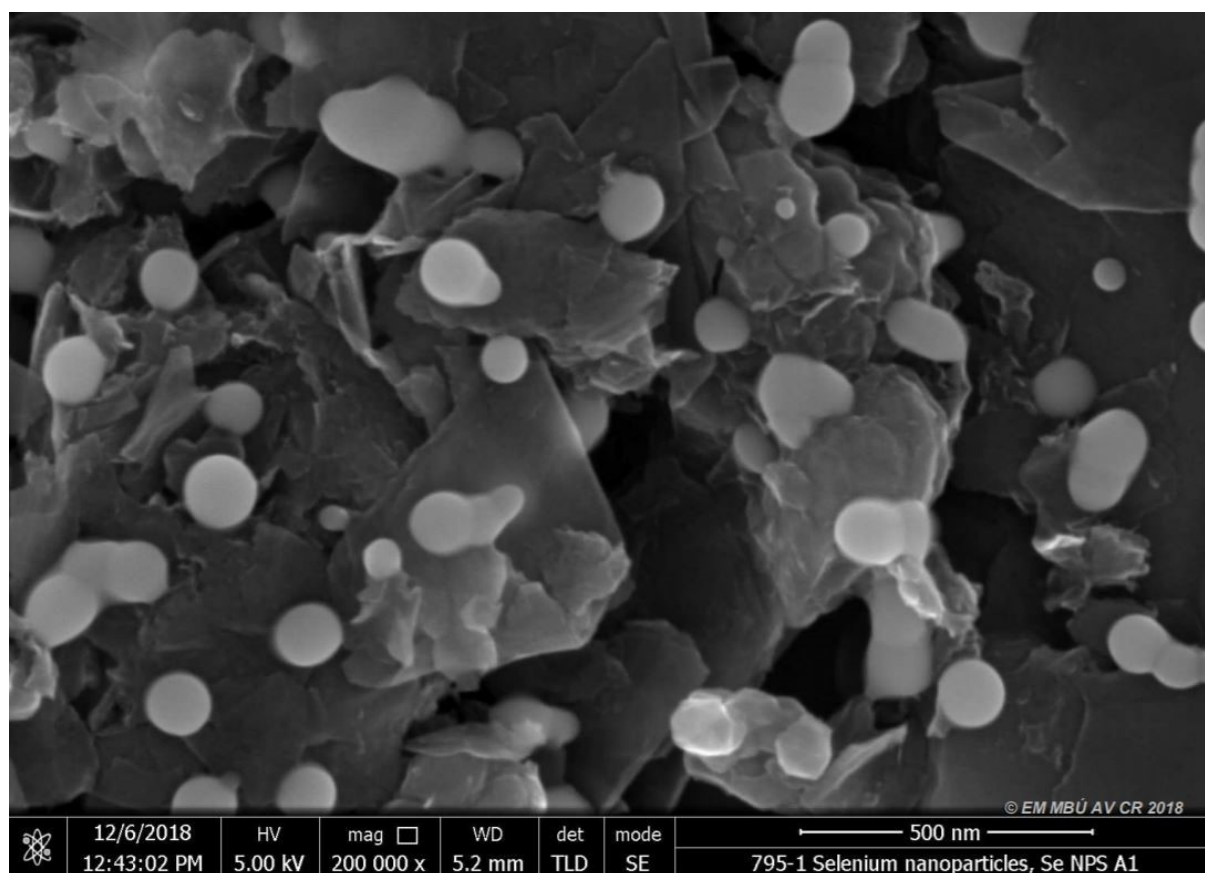
Kromě potenciálního využití v oblasti ochrany dřeva, jsou nanočástice a jejich biocidní vlastnosti rovněž součástí studií, které zkoumají jejich potenciální využití například v medicíně (Clausen, 2007; Dwivedi et al., 2013). Jedna studie dokonce zkoumala vliv stříbrných nanočástic na zvýšení pevnosti polotvrdé vláknité desky (dřevěný kompozit) (Taghiyari et al., 2016). Pokrok v této oblasti dokazuje i fakt, že k roku 2015 bylo možné zakoupit 1814 výrobků, které obsahovaly nanočástice. Z těchto 1814 výrobků byly nanočástice stříbra obsaženy ve 24% výrobků, což z nich dělá nejpoužívanější typ nanočástic (Vance et al., 2015). Kromě stříbra jsou součástí výzkumu i nanočástice selenu (Obr. 11), mědi, zinku a například i fluoridů kovů (Guzman et al., 2012; Usmani et al., 2019; Weitz et al., 2011). Účinnost těchto nanočástic kovů závisí na jejich chemickém složení. Například nanočástice mědi, zinku a dalších dvojmocných kovů jsou účinnější vůči houbám bílé hniloby (Green and Clausen, 2005). Již zmíněné nanočástice fluoridů kovů (konkrétně  $MgF_2$  a  $CaF_2$ ) jsou slibnou technologií, jelikož mají nízkou rozpustnost ve vodě a jejich aplikace na povrch dřeva by nevyžadovala přítomnost fixačních látek, jelikož došlo k zjištění, že tyto nanočástice měly fungistatický efekt na houby hnědé hniloby právě bez užití fixačních látek a po propláchnutí vodou (Usmani et al., 2019).

Stříbro bylo pro své antimikrobiální účinky využíváno již mnohými kulturami v historii (Karpenko, 2007). Biologický mechanismus účinku nenabitých stříbrných nanočástic (Ag) závisí na jejich oxidaci ve vlhkém dřevě, což vede ke vzniku jemně dispergovaných stabilních stříbrných iontů ( $Ag^+$ ), které mají biocidní účinky (Reinprecht, 2016). Stříbrné nanočástice mohou penetrovat skrze buněčnou membránu houby a uvnitř buňky slouží jako zdroj stříbrných iontů  $Ag^+$ . Tyto stříbrné ionty poté způsobují toxicitu, jejíž hlavním mechanismem je oxidativní stres, který způsobuje poškození DNA, aktivaci antioxidačních enzymů a vyčerpání dostupných antioxidačních molekul (McShan et al.,



2014). Dalším důležitým faktorem, který se musí vzít v úvahu, je velikost stříbrných nanočástic, jelikož menší nanočástice mají k dispozici větší specifický povrch a nenabitě stříbrné nanočástice tak mohou rychleji oxidovat, což vede k rychlejšímu nástupu biocidního účinku (Reinprecht, 2016). Dá se tedy říct, že toxicita stříbra je úzce spjata s vypouštěním stříbrných iontů  $\text{Ag}^+$ . Z tohoto důvodu je značně obtížné určit, jaká část toxicity pochází od nanočástic stříbra a jaká část pochází od stříbrného iontu (McShan et al., 2014). Co se týče environmentální toxicity stříbrných nanočástic, tak jsou obecně považovány za velice bezpečné vůči lidem a dalším savcům, nicméně stříbrné nanočástice mohou být toxické pro vodní živočichy (Ellis, 2007; Yue et al., 2017).

Obr. 11 – Selenové nanočástice pod elektronovým mikroskopem (Zdroj: <http://www2.biomed.cas.cz/~benada/gabriel2/index.html#>)



## 5. Závěr

Důležitost a nezbytnost fungicidů pro využití při ochraně dřeva a ochraně plodin je nepopiratelná. I když je průmysl zabývající se chemickou ochranou dřeva a plodin starý sotva 200 let, zvládl vyprodukovat řadu chemikálií, díky kterým jsou dřevěné stavby a plodiny odolnější vůči houbám a dalším škůdcům.

Co se týče ochrany dřeva, tak tato práce pomocí dostupné literatury shrnuje nejčastěji užívané fungicidy k ochraně dřeva a dřevěných produktů. Nejužívanější fungicidy jsou stále sloučeniny na bázi mědi, které převážně spadají mezi anorganické fungicidy a nabízejí široké spektrum výhod vůči ostatním sloučeninám. Hlavní výhodou je možnost ochrany dřeva, které je v kontaktu s půdou. Hlavním problémem těchto fungicidů je jejich toxicita vůči vodním živočichům, jelikož se tyto látky mohou dostat do podzemních vod a řek a z tohoto důvodu došlo k zákazu některých látek. V kapitole zabývající se organickými fungicidy jsem shrnul dostupné informace o nejčastěji užívaných organických fungicidech. Nejdéle využívaným organickým fungicidem je kreosot, který stál u zrodu tohoto průmyslu, avšak kvůli jeho dopadu na životní prostředí se postupně upouští od jeho užívání. Existuje široká škála dalších potenciálních organických látek, které by se daly v budoucnu využít k ochraně dřeva, avšak je stále potřeba vypracovat důkladné a dlouhodobé laboratorní testy.

Mnoho fungicidů se používá již několik desítek let a vývoj nových je zdlouhavý a drahý proces. Přesto se v budoucnosti budeme muset novými fungicidy zabývat, jelikož některé druhy hub vykazují rezistenci vůči některým fungicidním látkám. Příslibem mohou být fungicidy na bázi nanočástic a obzvláště nanočástice stříbra, které by mohly být účinné i vůči rezistentním organismům, avšak výzkum těchto sloučenin je často teprve v počátcích.

## 6. Literatura

- Anonymous, 1971. Creosote for wood preservation. The International Research Group on Wood Protection, (Brussels, Belgium) IRG/WP 36, 30 p.
- Arantes, V., Goodell, B., 2014. Current Understanding of Brown-Rot Fungal Biodegradation Mechanisms: A Review, in: Schultz, T.P., Goodell, B., Nicholas, D.D. (Eds.), Deterioration and Protection of Sustainable Biomaterials. American Chemical Society, Washington, DC, pp. 3–21. <https://doi.org/10.1021/bk-2014-1158.ch001>
- Archer, K., Preston, A., 2006. An overview of copper based wood preservatives. American Wood Protection Association (AWPA). Book of Standards, 2008 5–07.
- Babuder, G., Petric, M., Cadež, F., Humar, M., Pohleven, F., 1994. Fungicidal properties of boron containing preservative Borosol 9. The International Research Group on Wood Protection, (Ljubljana, Slovenia), IRG/WP 04-30348, 6 p.
- Bakhsous, B., Dumarçay, S., Gelhaye, E., Gérardin, P., 2006. Investigation of new wood preservation formulations based on synergies between antioxidant, 2-HPNO and Propiconazole. The International Research Group on Wood Protection, (Tromsø, Norway), IRG/WP 06-30401, 8 p.
- Baldrian, P., Valášková, V., 2008. Degradation of cellulose by basidiomycetous fungi. FEMS Microbiology Reviews 32, 501–521. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6976.2008.00106.x>
- Bowman, C.E., Muhleman, M.F., Walters, E., 1984. A fatal case of creosote poisoning. Postgraduate Medical Journal 60, 499–500. <https://doi.org/10.1136/pgmj.60.705.499>
- Budija, F., Kri, B., 2008. POSSIBILITIES OF USE OF PROPOLIS FOR WOOD FINISHING. WOOD RESEARCH 53, 12.
- Bureš, F., 2019. Quaternary Ammonium Compounds: Simple in Structure, Complex in Application. Topics in Current Chemistry 377. <https://doi.org/10.1007/s41061-019-0239-2>
- Calonego, F.W., Andrade, M. C. N. de, Negrão, D. R., Rocha, C. D., Minihoni, M. T. de A., Latorraca, J. V., Severo, E. T. D., 2013. Behavior of the Brown-rot Fungus *Gloeophyllum trabeum* on Thermally-modified *Eucalyptus grandis* Wood. Floresta e Ambiente. <https://doi.org/10.4322/floram.2013.028>
- Civardi, C., Schubert, M., Fey, A., Wick, P., Schwarze, F. W. M. R., 2015. Micronized Copper Wood Preservatives: Efficacy of Ion, Nano, and Bulk Copper against the Brown Rot Fungus *Rhodonias placenta*. PLOS ONE 10, e0142578. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0142578>

- Clausen, C. A., 2007. Nanotechnology: Implications for the Wood Preservation Industry. The International Research Group on Wood Protection, (Jackson, USA) IRG/WP 07-30415, 10 p.
- COST Action E22. Environmental optimisation of wood protection, Bravery, A.F., Peek, R.D., Coopération européenne dans le domaine de la recherche scientifique et technique (Eds.), 2006. COST Action E22: environmental optimisation of wood protection : proceedings of the final conference, 22-23 March 2004, Estoril Portugal.
- De Jonge, J. T., 1987. The efficacy of boron preparations. The International Research Group on Wood Protection, (Honey Harbour, Canada), IRG/WP 3400, 8 p.
- Deacon, J.W., 2006. Fungal biology, 4th ed. ed. Blackwell Pub, Malden, MA.
- Drysdale, J. A., 1994. Boron treatments for the preservation of wood – A review of efficacy data for fungi and termites. The International Research Group on Wood Protection, (Nusa Dua, Indonesia), IRG/WP 94-30037, 22 p.
- Dwivedi, P., Narvi, S. S., Tewari, R. P., 2013. Application of polymer nanocomposites in the nanomedicine landscape: envisaging strategies to combat implant associated infections. *Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials* 11, 129–142. <https://doi.org/10.5301/JABFM.2013.11544>
- Eastwood, D. C., Floudas, D., Binder, M., Majcherczyk, A., Schneider, P., Aerts, A., Asiegbu, F.O., Baker, S. E., Barry, K., Bendiksby, M., Blumentritt, M., Coutinho, P. M., Cullen, D., de Vries, R. P., Gathman, A., Goodell, B., Henrissat, B., Ihrmark, K., Kauserud, H., Kohler, A., LaButti, K., Lapidus, A., Lavin, J. L., Lee, Y.-H., Lindquist, E., Lilly, W., Lucas, S., Morin, E., Murat, C., Oguiza, J.A., Park, J., Pisabarro, A.G., Riley, R., Rosling, A., Salamov, A., Schmidt, O., Schmutz, J., Skrede, I., Stenlid, J., Wiebenga, A., Xie, X., Kues, U., Hibbett, D.S., Hoffmeister, D., Hogberg, N., Martin, F., Grigoriev, I. V., Watkinson, S.C., 2011. The Plant Cell Wall-Decomposing Machinery Underlies the Functional Diversity of Forest Fungi. *Science* 333, 762–765. <https://doi.org/10.1126/science.1205411>
- Eikenes, M., Alfredsen, G., Larnøy, E., Militz, H., Kreber, B., Chittenden, C., 2005. Chitosan for wood protection – state of the art. The International Research Group on Wood Protection, (Bangalore, India) IRG/WP 11-30575, 18 p.
- Ellis, J. R., 2007. Silver as a Wood Preservative Environmental Requirements and Concerns. The International Research Group on Wood Protection, (Jackson, USA) IRG/WP 07-30420, 6 p.
- Eriksson, K.-E. L., Blanchette, R. A., Ander, P., 1990. Microbial and enzymatic degradation of wood and wood components, Springer series in wood science. Springer, Berlin.
- Freeman, M. H., McIntyre, C. R., 2008. A Comprehensive Review of Copper-Based Wood Preservatives With a focus on new micronized or dispersed copper systems. *FOREST PRODUCTS JOURNAL* 58, 22.

- Freeman, M. H., McIntyre, C.R., Jackson, D., 2004. A Critical and Comprehensive Review of Boron in Wood Preservation 16 p.
- Gabriel, J., Švec, K., 2017. Occurrence of indoor wood decay basidiomycetes in Europe. *Fungal Biology Review* 31, 212-217. <https://doi.org/10.1016/j.fbr.2017.05.002>
- Gentz, M. C., Grace, J. K., 2007. The response of the Formosan subterranean termite (*Coptotermes formosanus* Shiraki) to different boron compounds. The International Research Group on Wood Protection, (Jackson, USA), IRG/WP 07-10609, 8 p.
- Gilbertson, R.L., 1980. Wood-Rotting Fungi of North America. *Mycologia* 72, 1. <https://doi.org/10.2307/3759417>
- Goodell, B., Nicholas, D. D., Schultz, T.P. (Eds.), 2003. Wood Deterioration and Preservation: Advances in Our Changing World, ACS Symposium Series. American Chemical Society, Washington, DC. <https://doi.org/10.1021/bk-2003-0845>
- Green, F., Clausen, C. A., 2005. Copper tolerance of brown-rot fungi: Oxalic acid production in southern pine treated with arsenic-free preservatives. *International Biodeterioration & Biodegradation* 56, 75–79. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2005.04.003>
- Guzman, M., Dille, J., Godet, S., 2012. Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles against gram-positive and gram-negative bacteria. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* 8, 37–45. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2011.05.007>
- Hadwiger, L. A., Loschke, D. C., 1981. Molecular communication in host-parasite interactions: Hexosamine polymers (chitosan) as regulator compounds in race-specific and other interactions. *Phytopathology*, 71, 756-762.
- Hastrup, A. C. S., Green, F., Clausen, C. A., Jensen, B., 2005. Tolerance of *Serpula lacrymans* to copper-based wood preservatives. *International Biodeterioration & Biodegradation* 56, 173–177. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2005.06.008>
- Herring, I. J., Dickinson, D. J., Gray, S. M., Carey, J. K., 1997. An investigation of the factors influencing the rate of deterioration of timber samples due to microfungi in laboratory tests. The International Research Group on Wood Protection, (Whistler, Canada), IRG/WP 97-20116, 15 p.
- Hibbett, D. S., Gilbert, L.-B., Donoghue, M. J., 2000. Evolutionary instability of ectomycorrhizal symbioses in basidiomycetes. *Nature* 407, 506–508. <https://doi.org/10.1038/35035065>
- Huckfeldt, T., Schmidt, O., 2006. Identification key for European strand-forming house-rot fungi. *Mycologist* 20, 42–56. <https://doi.org/10.1016/j.mycol.2006.03.012>

- Jin, L., Preston, A. F., 1991. The Interaction of Wood Preservatives with Lignocellulosic Substrates. I. Quaternary Ammonium Compounds. *Holzforschung* 45, 455–459. <https://doi.org/10.1515/hfsg.1991.45.6.455>
- Jones, D., Howard. N., Suttie, E., 2011. The potential of propolis and other naturally occurring products for preventing biological decay. The International Research Group on Wood Protection, (Queenstown, New Zealand) IRG/WP 11-30575, 14 p.
- Karlehagen, S., Andersen, A., Ohlson, C. G., 1992. Cancer incidence among creosote-exposed workers. *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health* 18, 26–29. <https://doi.org/10.5271/sjweh.1612>
- Karlehagen, S., Andersen, A., Ohlson, C-G., 1990. Creosote and cancer – Cancer incidence among workers exposed to creosote. The International Research Group on Wood Protection, (Cannes, France) IRG/WP 36, 30 p.
- Karpenko, V., 2007. *Alchymie – Nauka mezi snem a skutečností*. Academia, ISBN 978-80-200-1491-7
- Kukowski, K., Martinská, V., Sedgeman, C.A., Kuplic, P., Kozliak, E.I., Fisher, S., Kubátová, A., 2017. Fate of triazoles in softwood upon environmental exposure. *Chemosphere* 184, 261–268. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.168>
- Lebow, S., Winandy, J., Bender, D., 2004. Treated Wood in Transition: A Look at CCA and the Candidates to Replace It. *Wood Design Focus* 4–8.
- Lekounougou, S., Ondo, J. P., Jacquot, J. P., Nevers, G., Gérardin, P., Gelhaye, E., 2007. Effects of caffeine on growth of wood-decaying fungi. The International Research Group on Wood Protection, (Jackson, USA), IRG/WP 07-30427, 9 p.
- Levy, J., 1966. The Soft Rot Fungi: Their Mode of Action and Significance in the Degradation of Wood, in: *Advances in Botanical Research*. Elsevier, pp. 323–357. [https://doi.org/10.1016/S0065-2296\(08\)60253-0](https://doi.org/10.1016/S0065-2296(08)60253-0)
- Lloyd, J. D., Dickinson, D. J., Murphy, R. J., 1990. The probable mechanism of action of boric acid and borates as wood preservatives. The International Research Group on Wood Protection, (Rotorua, New Zealand), IRG/WP 1450, 22 p.
- Lloyd, J. D., Fogel, J. L., Vizel, A., 2001. The use of zirkonium as an inert fixative for borates in preservation. The International Research Group on Wood Protection, (Nara, Japan), IRG/WP 01-30256, 27 p.
- Lloyd, J. D., Schoeman, M. W., Stanley, R., 1999. REMEDIAL TIMBER TREATMENT WITH BORATES. Presented at the Proceedings of the 3rd International Conference on Urban Pests.

- Losos, L., 2000. Volská krev a jiné historické způsoby povrchové úpravy dřeva, in: Historické Úpravy Dřeva. Presented at the Stekání na zbečenské rychtě, Zbečno.
- Love, D. J., 2005. Some Applications of Boron and Zinc Organic Compounds in Timber Preservation, in: The Chemistry of Wood Preservation. Elsevier, pp. 282–293. <https://doi.org/10.1533/9781845698706.282>
- McDonnell, G. E., 2007. Antisepsis, disinfection, and sterilization: types, action, and resistance. ASM Press, Washington, D.C.
- McShan, D., Ray, P. C., Yu, H., 2014. Molecular toxicity mechanism of nanosilver. Journal of Food and Drug Analysis 22, 116–127. <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2014.01.010>
- Micales-Glaeser, J. A., Lloyd, J. D., Woods, T. L., 2004. Efficacy of Didecyl Dimethyl Ammonium Chloride (DDAC), Disodium Octaborate Tetrahydrate (DOT), and Chlorothalonil (CTL) against Common Mold Fungi. The International Research Group on Wood Protection, (Ljubljana, Slovenia), IRG/WP 04-30338, 14 p.
- Milenkovski, S., Bååth, E., Lindgren, P.-E., Berglund, O., 2010. Toxicity of fungicides to natural bacterial communities in wetland water and sediment measured using leucine incorporation and potential denitrification. Ecotoxicology 19, 285–294. <https://doi.org/10.1007/s10646-009-0411-5>
- Mohareb, A., Thévenon, M. F., Wozniak, E., Gérardin, P., 2010. Effects of polyvinyl alcohol on leachability and efficacy of boron wood preservatives against fungal decay and termites attack. The International Research Group on Wood Protection, (Biarritz, France), IRG/WP 10-30526, 11 p.
- Novotný, Č., Erbanová, P., Cajthaml, T., Rothschild, N., Dosoretz, C., Šásek, V., 2000. Irpex lacteus white rot fungus applicable to water and solid bioremediation. Applied Microbiology and Biotechnology 54, 850–853. <https://doi.org/10.1007/s002530000432>
- Obanda, D. N., Shupe, T. F., Barnes, H. M., 2008. Reducing leaching of boron-based wood preservatives – A review of research. Bioresource Technology 99, 7312–7322. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.12.077>
- Qin, G., Zong, Y., Chen, Q., Hua, D., Tian, S., 2010. Inhibitory effect of boron against Botrytis cinerea on table grapes and its possible mechanisms of action. International Journal of Food Microbiology 138, 145–150. <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2009.12.018>
- Ray, M., Dickinson, D., Archer, K., 2010. A comparison of the Performance of Related Copper Based Preservatives against Soft Rot. The International Research Group on Wood Protection, (Biarritz, France), IRG/WP 10-30540, 16 p.

- Reinprecht, 2010. Fungicides for Wood Protection – World Viewpoint and Evaluation/Testing in Slovakia, in: Carisse, O. (Ed.), Fungicides. InTech. <https://doi.org/10.5772/13233>
- Reinprecht, L., 2016. Wood Deterioration, Protection and Maintenance. John Wiley & Sons, Ltd, Oxford, UK. <https://doi.org/10.1002/9781119106500>
- Richardson, B. A., 1993. Wood preservation. Construction Press, Lancaster, Eng.; New York.
- Richardson, H. W. (Ed.), 1997. Handbook of copper compounds and applications. Marcel Dekker, New York.
- Rogers, J. D., 1979. The Xylariaceae: Systematic, Biological and Evolutionary Aspects. Mycologia 71, 1. <https://doi.org/10.2307/3759218>
- Ruddick, J. N. R., 1981. Testing of alkylammonium compounds. The International Research Group on Wood Protection, (Sarajevo, Yugoslavia), IRG/WP 2152, 12 p.
- Schilling, J. S., Inda, J. J., 2010. Toward an assessment of copper bioavailability in treated wood. The International Research Group on Wood Protection, (Biarritz, France), IRG/WP 10-20445, 10 p.
- Schultz, T. P., Miltz, H., Freeman, M. H., Goodell, B., Nicholas, D. D. (Eds.), 2008. Development of Commercial Wood Preservatives: Efficacy, Environmental, and Health Issues, ACS Symposium Series. American Chemical Society, Washington, DC. <https://doi.org/10.1021/bk-2008-0982>
- Singh, T., Chittenden, C., Vesentini, D., 2006. In vitro antifungal activity of chilli against wood degrading fungi. The International Research Group on Wood Protection, (Tromsø, Norway) IRG/WP 06-10572, 11 p.
- Singh, T., Singh, A. P., 2010. Natural compounds. A review of their use for wood protection. The International Research Group on Wood Protection, (Biarritz, France) IRG/WP 10-30545, 22 p.
- Somers, E., 1963. The uptake of copper by fungal cells. Annals of Applied Biology 51, 425–437. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7348.1963.tb03710.x>
- Stirling, R., Temiz, A., 2014. Fungicides and Insecticides Used in Wood Preservation, in: Schultz, T.P., Goodell, B., Nicholas, D.D. (Eds.), Deterioration and Protection of Sustainable Biomaterials. American Chemical Society, Washington, DC, pp. 185–201. <https://doi.org/10.1021/bk-2014-1158.ch010>
- Taghiyari, H. R., Norton, J., Heidarhaee, K., 2016. Increasing the hardness of wood-composite panels by nanosilver. The International Research Group on Wood Protection, (Lisbon, Portugal) IRG/WP 16-40715, 8 p.



- Temiz, A., Alfredsen, G., Eikenes, M., Terziev, N., 2008. Decay resistance of wood treated with boric acid and tall oil derivatives. *Bioresource Technology* 99, 2102–2106. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.08.052>
- Tortella, G., Durán, N., Rubilar, O., Parada, M., Diez, M. C., 2015. Are white-rot fungi a real biotechnological option for the improvement of environmental health? *Critical Reviews in Biotechnology* 35, 165–172. <https://doi.org/10.3109/07388551.2013.823597>
- United States Environmental Protection Agency, 1993. Propiconazole in Wild Rice, Apricots, Nectarines, Peaches, Plums and Prunes. Washington, D.C., Office of prevention, pesticides and toxic substances, 29 p.
- United States Environmental Protection Agency, 2008. Reregistration Eligibility Decision for Creosote. Washington, D.C., Office of prevention, pesticides and toxic substances, 91 p.
- Usmani, S. M., Klutzny, K., Stephan, I., Kemnitz, E., 2019. Biocidal effect of nano metal fluorides against brown-rot fungi. The International Research Group on Wood Protection, (Quebec City, Canada) IRG/WP 19-30732, 6 p.
- Valcke, A. R., 1989. Suitability of propiconazole (R 49362) as a new-generation fungicide. The International Research Group on Wood Protection, (Lappeenranta, Finland), IRG/WP 3529, 18 p.
- Vampola, P., 2008. Dřevokazné houby v budovách. *Mykologické Listy* 104, 21-25. ISSN: 1213-5887
- Vance, M. E., Kuiken, T., Vejerano, E. P., McGinnis, S. P., Hochella, M. F., Rejeski, D., Hull, M. S., 2015. Nanotechnology in the real world: Redeveloping the nanomaterial consumer products inventory. *Beilstein Journal of Nanotechnology* 6, 1769–1780. <https://doi.org/10.3762/bjnano.6.181>
- Watkinson, S.C., Eastwood, D.C., 2012. *Serpula lacrymans*, Wood and Buildings, in: *Advances in Applied Microbiology*. Elsevier, pp. 121–149. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-394805-2.00005-1>
- Webb, D. A., 2014. Creosote – Preservative of Choice by American Railroads. The International Research Group on Wood Protection, (St. George, USA), IRG/WP 14-30658, 6 p.
- Weitz, I. S., Knani, K., Maoz, M., Freitag, C., Morrell, J. J., 2011. The potential for using CuO nanoparticles as a wood preservative. The International Research Group on Wood Protection, (Queenstown, New Zealand) IRG/WP 11-30569, 8 p.
- Wüstenhöfer, B., Wegen, H-W., Metzner, W., 1993. Triazole – eine neue fungizidgeneration für holzschutzmittel. *Holz-Zentralblatt*, 119(58): 984 and 988.

Young, D. H., Köhle, H., Kauss, H., 1982. Effect of Chitosan on Membrane Permeability of Suspension-Cultured Glycine max and Phaseolus vulgaris Cells. Plant Physiology 70, 1449–1454. <https://doi.org/10.1104/pp.70.5.1449>

Youngs, D. R. L., 1982. Every Age, the Age of Wood. Interdisciplinary Science Reviews, 7:3, 211–219. DOI: 10.1179/isr.1982.7.3.211

Yue, Y., Li, X., Sigg, L., Suter, M. J.-F., Pillai, S., Behra, R., Schirmer, K., 2017. Interaction of silver nanoparticles with algae and fish cells: a side by side comparison. Journal of Nanobiotechnology 15. <https://doi.org/10.1186/s12951-017-0254-9>

### **Internetové zdroje:**

Benada, O. (2018), Mikrobiologický ústav AVČR, accessed 7.8.2019,  
<<http://www2.biomed.cas.cz/~benada/gabriel2/index.html#>>

International Programme on Chemical Safety (2004), World Health Organization, accessed 1.8.2019, <<http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad62.htm#7.9>>

Lumber talk (n.d.), National Pesticide Information Centre, accessed 24.7.2019,  
<<http://npic.orst.edu/ingred/ptype/treatwood/cca.html>>

Unknown Author (n.d.), 7-INCH LLC, accessed 7.8.2019,  
<[http://7seven-inch.com/index/wooden\\_railway\\_sleepers/0-56](http://7seven-inch.com/index/wooden_railway_sleepers/0-56)>

Unknown Author (n.d.), Wikipedia.org, accessed 24.7.2019,  
<<https://en.wikipedia.org/wiki/Tetrahydroxyborate>>

Unknown Author (n.d.), SFW Construction, accessed 30.6.2019,  
<[https://sfwconstruction.com/dry\\_rot\\_101/](https://sfwconstruction.com/dry_rot_101/)>